

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-123334

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月11日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02	J
	13/00		B
	21/06		M
C 0 1 B 33/14		C 0 1 B 33/14	
C 0 3 C 17/25		C 0 3 C 17/25	A
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平9-290757	(71) 出願人	000010087 東陶機器株式会社 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
(22) 出願日	平成9年(1997)10月23日	(72) 発明者	早川 信 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
		(72) 発明者	下吹越 光秀 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 小山 有 (外1名)

(54) 【発明の名称】 光触媒性親水性組成物

(57) 【要約】

【課題】 合成樹脂製品の表面にも、弾き現象を起こすことなく均一に塗布できる光触媒性親水性組成物を提供する。

【解決手段】 例えば、炭酸ソーダ15.6gを水738gに溶解し、これにコロイド状シリカ(シリカ含有量48重量%)69.2gを攪拌しながら加え、次に、10%塩化アルミニウム水溶液178g中に上記混合物を攪拌しながら滴下し30分間熟成した。この反応液を100gになるまで濃縮し、メタノール200gを加えた後ガラスフィルターで濾過した。この濾液に水100gを加えた後メタノールを除去し、次いで水を加えて200gにし、これに、アナターゼ型チタニアを10g、ポリオキシエチレン(11モル)ノニルフェニルエーテル1.2gを加えて濃厚液を調製し、この濃厚液を水で希釈して、合成樹脂製品の表面に塗布する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 光触媒性金属酸化物粒子と、アルミニウム陽イオンを表面に結合して正荷電を与えられたコロイド状シリカとを、湿潤剤とともに水に分散させてなる光触媒性親水性組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の光触媒性親水性組成物において、水に分散する前の状態で、前記光触媒性金属酸化物粒子の割合は0.01～10重量%、湿潤剤の濃度は0.0001～0.5重量%、更に、シリカ表面に結合するアルミニウム量はシリカ表面積100m<sup>2</sup>に対して1.0×10<sup>-2</sup>g以上であることを特徴とする光触媒性親水性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は合成樹脂製品やガラス製品等の物質の表面を長期間に亘って親水性に維持するための光触媒性親水性組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】多くの合成樹脂は表面エネルギーが比較的小さく、疎水性を呈する。しかしながら、表面が疎水性であると、合成樹脂製品の表面に結露したり、曇りが生じる。また、汚れに対する自浄効果がない。そこで、合成樹脂の表面を親水性にする組成物の提案が種々なされているが、合成樹脂の表面は一般的に負に帯電しているので、合成樹脂表面に対する結合力が弱い。そこで、特開昭54-20979号公報に提案されるものがある。

【0003】特開昭54-20979号公報には、結露防止剤として、合成樹脂表面を親水性にする水性液として、アルミニウム陽イオンを表面に結合して正荷電を与えられたコロイド状シリカとを、湿潤剤（界面活性剤）とともに水に分散させた組成物が提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上述した従来の親水性を付与する水性液にあっては、第1に親水性の度合いが水との接触角に換算してせいぜい10°程度までしかならず、十分な親水性を発揮することができない。第2に、数10μm以上の厚みで水性液を塗布しないと親水性を発揮しないため、その厚みで塗布すると、光の乱反射による白濁が生じたり、光の干渉による発色が生じる。第3に、従来の水性液を塗布・乾燥せしめ、合成樹脂表面に親水性が付与されても、長期間親水性を維持するのは困難で、一旦親水性を失うと、再度塗布しない限り、親水性は回復しない。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決すべく本発明に係る光触媒性親水性組成物は、光触媒性金属酸化物粒子と、アルミニウム陽イオンを表面に結合して正荷電を与えられたコロイド状シリカとを、湿潤剤とともに水に分散させて構成される。

【0006】ここで、前記光触媒性金属酸化物粒子の割合は0.01～10重量%、湿潤剤の濃度は0.0001～0.5重量%で、シリカ表面に結合するアルミニウム量はシリカ表面積100m<sup>2</sup>に対して1.0×10<sup>-2</sup>g以上とするのが好ましい。

【0007】光触媒性金属酸化物粒子の割合が上記範囲よりも少ないと、光触媒による親水性作用が不十分となり、上記範囲以上に添加しても添加による効果向上はなく、却って被膜の結合強度を低下せしめることになる。また、湿潤剤の濃度が上記範囲よりも少ないと、湿潤力が弱く、上記範囲以上すると被膜がベトつく。また、シリカ表面に結合するアルミニウム量が上記範囲よりも少ないと、コロイド状シリカ表面に与えられる正荷電が十分ではなく、上記範囲以上に添加してもそれ以上の効果は認められない。

【0008】光触媒性金属酸化物粒子としては、例えば、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、ブルカイト型酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化第二鉄、三酸化二ビスマス、三酸化タングステン、チタン酸ストロンチウム等が挙げられる。湿潤剤としては、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤のいずれも使用できる。

【0009】アルミニウム陽イオンを表面に結合して正荷電を与えられたコロイド状シリカと湿潤剤とを含む水性液を合成樹脂表面に塗布してもある程度の親水性は発揮されるが、光触媒性金属酸化物粒子に光が照射されると、以下の機構により水との接触角で10°以下、好条件下では実質的に0°になるまで親水化される。

【0010】親水化現象は、光触媒の価電子帯上端と伝導帯下端とのエネルギーギャップ以上のエネルギーを有する光が光触媒に照射されると、光触媒の価電子帯中の電子が励起されて伝導電子と正孔とが生成する。そして、その結果、表面に極性（おそらくは電子吸引力）が付与される。それにより、表面に雰囲気との平衡以上の量の水が化学吸着する。すると、その表面の水素結合に基づく表面自由エネルギーが増加し、その表面自由エネルギーの増加に応じた量の水分子がさらに物理吸着し、表面に固定される。ところで、表面自由エネルギーが近い物質同士は互いに接着しやすいことから、水分子が物理吸着した表面は水になじみやすいものとなる。即ち、そのような表面は親水化されることになる。

【0011】このように、本発明による親水性は、アルミニウム陽イオンを表面に結合して正荷電を与えられたコロイド状シリカと湿潤剤とを含む水性液に由来するよりも、光触媒の親水化作用によるものと考えられる。このことは、アルミニウム陽イオンを表面に結合して正荷電を与えられたコロイド状シリカと湿潤剤とを含む水性液によって親水性を発揮するには数10μm以上の厚みで塗布しなければならなかったが、本発明による組成物の場合には0.4μm以下でも親水性を発揮することか

らも首肯できる。ここで、 $0.4\mu\text{m}$ 以下の厚みにすることで、光の乱反射による白濁を防止することができ、更に $0.2\mu\text{m}$ 以下の厚みにすることで、光の干渉による表面相の発色を防止することができる。尚、表面層中の光触媒性金属酸化物粒子の量は、 $1\times 10^{-7}\sim 1\times 10^{-3}\text{g}/\text{cm}^2$ 、好ましくは $5\times 10^{-7}\sim 5\times 10^{-4}\text{g}/\text{cm}^2$ 、更に好ましくは $1\times 10^{-6}\sim 1\times 10^{-4}\text{g}/\text{cm}^2$ である。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

(実施例1) 炭酸ソーダ15.6gを水738gに溶解し、これにコロイド状シリカ(キャタロイドSI・50:触媒化学工業株式会社製、シリカ含有量48重量%)69.2gを攪拌しながら加えた。次に、10%塩化アルミニウム水溶液178g中に上記混合物を攪拌しながら滴下し30分間熟成した。この反応液を100gになるまで濃縮し、メタノール200gを加えた後ガラスフィルターで濾過した。この濾液に水100gを加えた後メタノールを除去し、次いで水を加えて200gにした。この水分散液は正荷電を有する変性コロイドシリカを分散質として、固形分( $4.3\times 10^{-2}\text{gAl}/100\text{m}^2$ シリカ)22%を含有するが、チクソトロピー性がなく粘度は25℃で5cPと低い液体である。上記で調製したアルミニウム陽イオンを表面に結合して正荷電を与えられたコロイド状シリカの溶液にアナターゼ型チタニアを10g、ポリオキシエチレン(11モル)ノニルフェニルエーテル1.2gを加えて濃厚液を調製した。この濃厚液を水で100倍に希釈して、合成樹脂製品の表面に塗布した。その結果、合成樹脂製品の表面の親水性は水との接触角に換算してほぼ $0^\circ$ になった。

【0013】(実施例2) 前記実施例1において、アナターゼ型チタニアを添加する代わりに、ルチル型チタニアを10g添加して濃厚液を調製した。この濃厚液を水で100倍に希釈して、合成樹脂製品の表面に塗布した。その結果、合成樹脂製品の表面の親水性は水との接触角に換算してほぼ $0^\circ$ になった。

【0014】(実施例3) 前記実施例1において、アナターゼ型チタニアを添加する代わりに、ブルカイト型チタニアを10g添加して濃厚液を調製した。この濃厚液を水で100倍に希釈して、合成樹脂製品の表面に塗布した。その結果、合成樹脂製品の表面の親水性は水との接触角に換算してほぼ $0^\circ$ になった。

【0015】(比較例1) 上記実施例1のアルミニウム陽イオンを表面に結合して正荷電を与えられたコロイド状シリカの溶液にポリオキシエチレン(11モル)ノニルフェニルエーテル1.2gを加えて濃厚液を調製した。この濃厚液を水で100倍に希釈して、合成樹脂製品の表面に塗布した。その結果、合成樹脂製品の表面の親水性は水との接触角に換算して約 $10^\circ$ になった。また、当該製品を1ヵ月放置したところ、水との接触角は

約 $50^\circ$ になった。これに紫外線を照射しても水との接触角に変化はなかった。

【0016】(実施例4) 炭酸ソーダ2.0gを水149gに溶解し、これにコロイド状シリカ(キャタロイドSI・30:触媒化学工業株式会社製、シリカ含有量30重量%)6.1gを攪拌しながら加えた。次に、10%硝酸アルミニウム水溶液43g中に上記混合物を攪拌しながら滴下し30分間熟成した。この反応液を100gになるまで濃縮し、メタノール200gを加えた後ガラスフィルターで濾過した。この濾液に水100gを加えた後メタノールを除去し、次いで水を加えて200gにした。この水分散液は正荷電を有する変性コロイドシリカを分散質として、固形分( $1.0\times 10^{-2}\text{gAl}/100\text{m}^2$ シリカ)2.4%を含有する。上記で調製したアルミニウム陽イオンを表面に結合して正荷電を与えられたコロイド状シリカの溶液にアナターゼ型チタニアを10g、ポリオキシエチレン(13モル)ラウリルエーテル1.8gを加えて濃厚液を調製した。この濃厚液を水で3倍に希釈して、合成樹脂製品の表面に塗布した。その結果、合成樹脂製品の表面の親水性は水との接触角に換算してほぼ $0^\circ$ になった。

【0017】(実施例5) 前記実施例1において、アナターゼ型チタニアを添加する代わりに、ルチル型チタニアを10g添加して濃厚液を調製した。この濃厚液を水で3倍に希釈して、合成樹脂製品の表面に塗布した。その結果、合成樹脂製品の表面の親水性は水との接触角に換算してほぼ $0^\circ$ になった。

【0018】(実施例6) 前記実施例1において、アナターゼ型チタニアを添加する代わりに、ブルカイト型チタニアを10g添加して濃厚液を調製した。この濃厚液を水で3倍に希釈して、合成樹脂製品の表面に塗布した。その結果、合成樹脂製品の表面の親水性は水との接触角に換算してほぼ $0^\circ$ になった。

【0019】(比較例2) 上記実施例4のアルミニウム陽イオンを表面に結合して正荷電を与えられたコロイド状シリカの溶液にポリオキシエチレン(13モル)ラウリルエーテル1.8gを加えて濃厚液を調製した。この濃厚液を水で3倍に希釈して、合成樹脂製品の表面に塗布した。その結果、合成樹脂製品の表面の親水性は水との接触角に換算して約 $10^\circ$ になった。また、当該製品を1ヵ月放置したところ、水との接触角は約 $50^\circ$ になった。これに紫外線を照射しても水との接触角に変化はなかった。

【0020】(実施例7) 炭酸ソーダ0.6gを水61gに溶解し、これにコロイド状シリカ(キャタロイドSI・50:触媒化学工業株式会社製、シリカ含有量48重量%)16.5gを攪拌しながら加えた。次に、5%塩化アルミニウム水溶液22g中に上記混合物を攪拌し、水分散液を調製した。この水分散液は正荷電を有する変性コロイドシリカを分散質として、固形分(1.1

×10<sup>-2</sup>g Al/100m<sup>2</sup>シリカ)9%を含有する。上記で調製したアルミニウム陽イオンを表面に結合して正荷電を与えられたコロイド状シリカの溶液にアナターゼ型チタニアを10g、ソルビタンラウリル酸エステル3.0g、ソジウムラウリルサルフェート0.05gを加え濃厚液を調製した。この濃厚液を水で30倍に希釈して、合成樹脂製品の表面に塗布した。その結果、合成樹脂製品の表面の親水性は水との接触角に換算してほぼ0°になった。

【0021】(実施例8)前記実施例7において、アナターゼ型チタニアを添加する代わりに、ルチル型チタニアを10g添加して濃厚液を調製した。この濃厚液を水で30倍に希釈して、合成樹脂製品の表面に塗布した。その結果、合成樹脂製品の表面の親水性は水との接触角に換算してほぼ0°になった。

【0022】(実施例9)前記実施例7において、アナターゼ型チタニアを添加する代わりに、ブルカイト型チタニアを10g添加して濃厚液を調製した。この濃厚液を水で30倍に希釈して、合成樹脂製品の表面に塗布した。その結果、合成樹脂製品の表面の親水性は水との接触角に換算してほぼ0°になった。

【0023】(比較例3)上記実施例7のアルミニウム

陽イオンを表面に結合して正荷電を与えられたコロイド状シリカの溶液に、ソルビタンラウリル酸エステル3.0g、ソジウムラウリルサルフェート0.05gを加えて濃厚液を調製した。この濃厚液を水で30倍に希釈して、合成樹脂製品の表面に塗布した。その結果、合成樹脂製品の表面の親水性は水との接触角に換算して約10°になった。また、当該製品を1ヵ月放置したところ、水との接触角は約50°になった。これに紫外線を照射しても水との接触角に変化はなかった。

【0024】

【発明の効果】以上に説明した如く本発明によれば、光触媒性金属酸化物粒子と、アルミニウム陽イオンを表面に結合して正荷電を与えられたコロイド状シリカとを、湿潤剤とともに水に分散させて光触媒性親水性組成物を構成したので、塗布の際には、合成樹脂製品等の被塗装物表面に弾かれることなく、均一に且つ薄い光触媒性親水性被膜を形成することができ、また、一旦形成された光触媒性親水性被膜は高度に親水化した表面を長期に亘って維持でき、しかも被膜の厚みを薄くできるので、白濁や発色などの問題も生じない。更に、水性組成物であるので、溶剤臭がなく、取り扱い性にも優れる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

// B05D 7/24

識別記号

303

FI

B05D 7/24

303B